

不飽和二塩基酸誘導体の合成, 重合に関する研究 (第 14 報)

N-フェニルマレイミドのラジカル重合における溶媒効果

山 田 正 盛^{*}・高 瀬 巖^{**}

石 川 陽 一^{***}・蒔 田 宗 治^{***}

Syntheses and Polymerizations of Unsaturated Dibasic Acid Derivatives

X IV. Polymerization of N-Phenyl Maleimide in Various Solvents

Masamori YAMADA, IWAO TAKASE, Yoichi ISHIKAWA Soji MAKITA

(Received Oct. 15, 1968)

By using azo-bis-isobutyronitrile as an initiator, the polymerizations of N-phenyl maleimide in various solvents, such as 1,2-dichloroethane (DCE), 1,2-dichloroethane-acetone equi-volume mixture (DCE-A), monochloro-benzene-acetone equi-volume mixture (CB-A) and dimethylformamide (DMF) have been studied.

All of the polymerizations in these solvents proceeded seemingly under homogeneous states. The following results have been obtained.

1) The reaction order with respect to the initiator is larger than 0.5 in all of the solvents examined.

2) The rates of polymerization and the reduced viscosities of the resultant polymers differ widely with the solvents used.

3) Activation energies of polymerization in DCE, DCE-A, CB-A and DMF are 32.7, 33.0, 21.4 and 25.2 Kcal/mol respectively.

4) A striking difference of the rate of polymerization between the operation of stirring- and nonstirring of the reaction substance is observed. This behavior is explained as polymerization under the homogeneous-heterogeneous boundary condition.

5) The dimethylformamide is found to be a very active chain transfer agent and to give a pink colored polymer.

An interpretation of the experimental data is given.

1 緒 言

N-置換 マレイミド類の重合に関する 研究の一環として N-フェニルマレイミドのラジカル 単独重合を種

々の溶媒系で行ない, 重合に及ぼす溶媒の影響を中心に検討した。マレイミド類のホモポリマーは一般に有機溶媒に溶解しにくく, 従って均一溶液重合を行ない得る溶媒はごく少数に限られる。今回の N-フェニル

*教授 **助手 ***学生 (現在荒川林産化学工業K.K.)

マレイミドについてもジメチルホルムアミド、ニトロベンゼンなどは比較的よい溶媒のように見えるが、著者らはあらかじめいくつかの溶媒系で予備実験を行ない、見かけ上均一系で重合の進行する1,2-ジクロロエタン(DCE), 1,2-ジクロロエタン-アセトン等容混合物(DCE-A), モノクロロベンゼン-アセトン等容混合物(CB-A), およびジメチルホルムアミド(DMF)の各溶媒系を選び、それぞれにおける重合の進み方を動力学的に検討した。

2 実験

モノマーの合成、精製は第8報の方法に従い、また重合に用いた溶媒類は常法に従って精製した。その他の試薬は市販一級品をそのまま用いた。重合は特にことわらない限りすべて窒素置換封管法により静置して行なった。開始剤はアゾビスイソブチロニトリル(AIBN), 生成ポリマーの沈殿剤にはエチルエーテルを用いた。溶媒の誘電率はヤマト科学器械K. K. 製誘電率測定器(Model FAM-3 A)で25°Cにて測定した。ポリマーの還元粘度はオストワルド粘度計を用い、DMF溶液中30°Cにて測定した。またポリマーの分析は元素分析および赤外吸収スペクトルの測定によった。

3 結果

3.1 温度の影響

最初に各溶媒系における重合を温度をかえて行なった。図1にDCEおよびDCE-Aの各溶媒系における時間-重合率の関係をしめた。

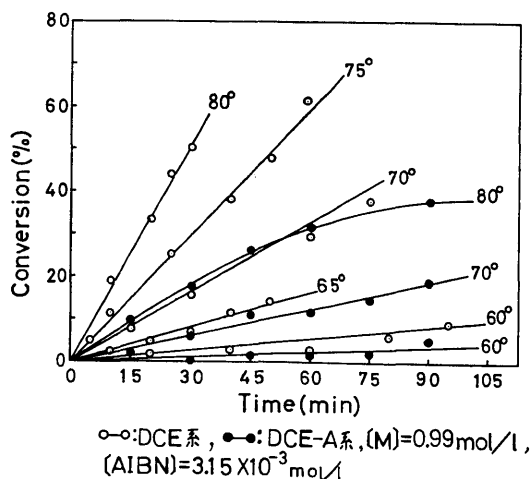


図1 DCEおよびDCE-A溶媒系における時間-重合率関係に対する温度の影響

この図から明らかなようにDCEにアセトンを添加することにより重合速度は低下した。両溶媒系とも重合は見かけ上終始均一系で進行し、重合の進行に伴って次第に粘度が増してきた。得られたポリマーは両溶媒系とも淡いオレンジ色に着色した粉末状であった。

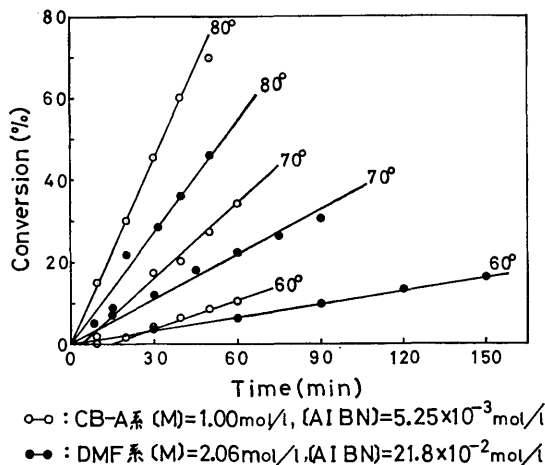


図2 CB-AおよびDMF溶媒系における時間-重合率に対する温度の影響

図2にはCB-AおよびDMF溶媒系での結果を示した。この場合も両溶媒系とも重合は見かけ上終始均一系で進行したが、CB-A系の70, 60°Cでそれぞれ誘導期間が存在した。

重合の進行に伴う粘度の増加はCB-A系で顕著であった。なおDMF系において重合が始まると全体がピンクに着色し、生成ポリマーにもこの着色が残った。それに対してCB-A系での着色は全く認められず、得られたポリマーは白色粉末状であった。

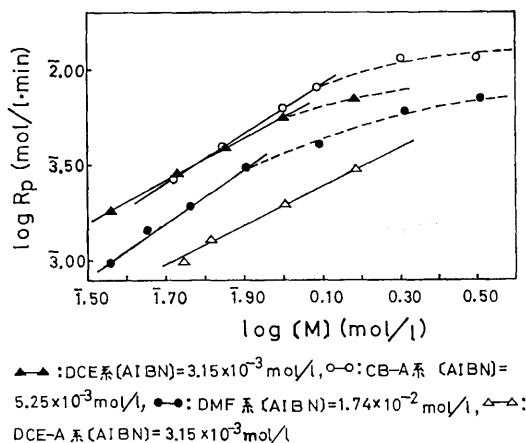
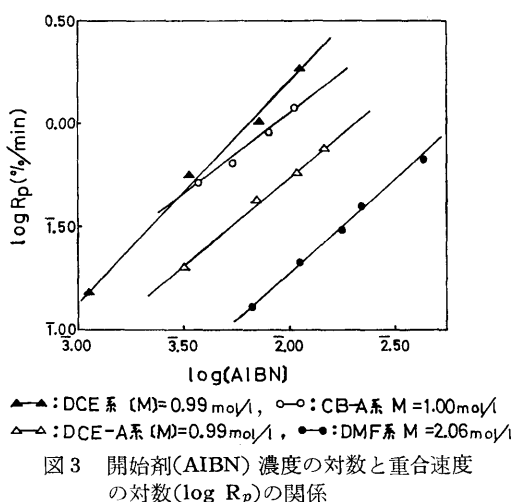
図1~2を通じて重合条件と時間-重合率関係を見ると、DCE系の重合速度は最も大きくCB-A系がこれに次ぐようである。図の各直線の勾配から重合速度(R_p)を求め、これから全重合反応の見かけの活性化エネルギーを算出した。また頻度係数(A)を後で求めた重合速度式から計算した。これらを表1に示した。

3.2 開始剤濃度

図3に重合速度におよぼす開始剤濃度の影響を調べた結果をしめた。温度は70°Cである。この図の勾配から開始剤濃度次数はCB-A系の0.8からDCEの0.9まで溶媒によって多少変化するが大きな相違はない。

表1 種々の溶媒系における重合定数

溶 媒	活性化エネルギー E (Kcal/mol)	頻度係数 (A)	重 合 速 度 式	速度定数 (K)	粘 度 (η_{sp}/C)
DCE	32.7	7.9×10^{18}	$R_p = K[AIBN]^{0.91} \cdot [M]^{1.1}$	1.03	0.33
CB-A	21.4	2.0×10^{12}	$R_p = K[AIBN]^{0.89} \cdot [M]^{1.3}$	0.42	0.37
DCE-A	33.0	6.3×10^{18}	$R_p = K[AIBN]^{0.87} \cdot [M]^{1.0}$	0.29	0.19
DMF	25.2	1.3×10^{14}	$R_p = K[AIBN]^{0.85} \cdot [M]^{1.2}$	0.11	0.07

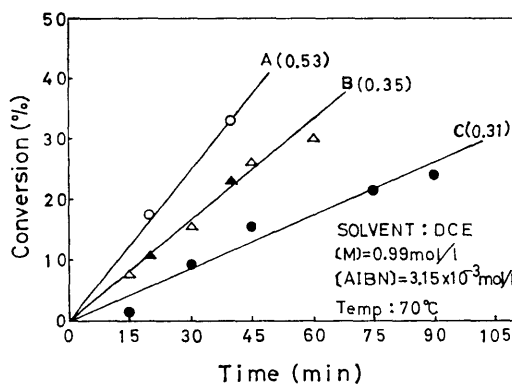


3.3 モノマー濃度

図4には70°Cにおけるモノマー濃度と重合速度の関係をしめた。図においてDCE-A系では高濃度

まで重合速度対モノマー濃度の直線関係が認められ、CB-A系はこれに次いでいるがDMF系は最も低い濃度で直線からのずれを生じた。この直線関係の成立する範囲で得た勾配はCB-A系で1.3、DCE系で1.1、DMF系で1.2そしてDCE-A系で1.0である。

以上、直線関係の成立する領域で成立する重合速度式および重合速度定数(K)を表1に示した。



A: 攪拌棒によるかきまぜ (500~700 r.p.m),

B: 静置重合 {△: 封管
▲: 三ツロフラスコ中

C: Incubatorによるしんとう (振巾3 cm, 140回/分), () : ポリマー粘度

図5 重合速度におよぼすかきまぜ、およびしんとうの影響

3.4 かきまぜおよび振盪の影響

図5には重合速度におよぼすかきまぜおよび振盪の効果を調べた結果をしめた。溶媒はDCEを用いた。図においてAは三ツロフラスコ中、かきまぜ機により十分かきまぜを行なった結果であり、重合速度および得られたポリマーの粘度ともに最も大きい。Bは三ツロフラスコ中、静置重合したものと封管法で静置重合したものと結果をしめし、両者はよく一致して

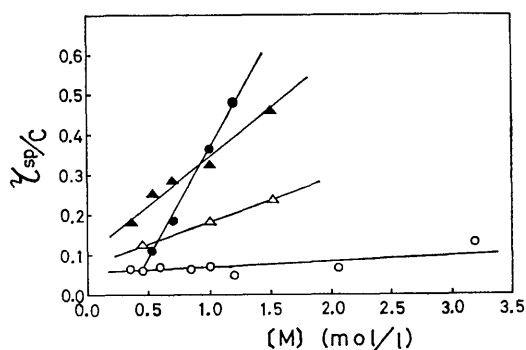
いる。またCは封管法による重合であるが、重合管を左右にしんとうさせた結果である。この場合には重合の進行につれて、一部ポリマーの沈殿を生じ、重合速度、粘度ともに最も低くなった。

これらの結果から封管法で見かけ上均一系で進行したDCE中の重合も実際には均一、不均一の境界附近の系であることが推測される。同様に見かけ上均一系であるが、実際には不均一重合に近い例を著者らはAIBNを開始剤とし、ベンゼンを溶媒とするN-(2-プロピオニルオキシエチル)マレイミドの溶液重合においても認めた²⁾。

3・5 ポリマーの分析および粘度

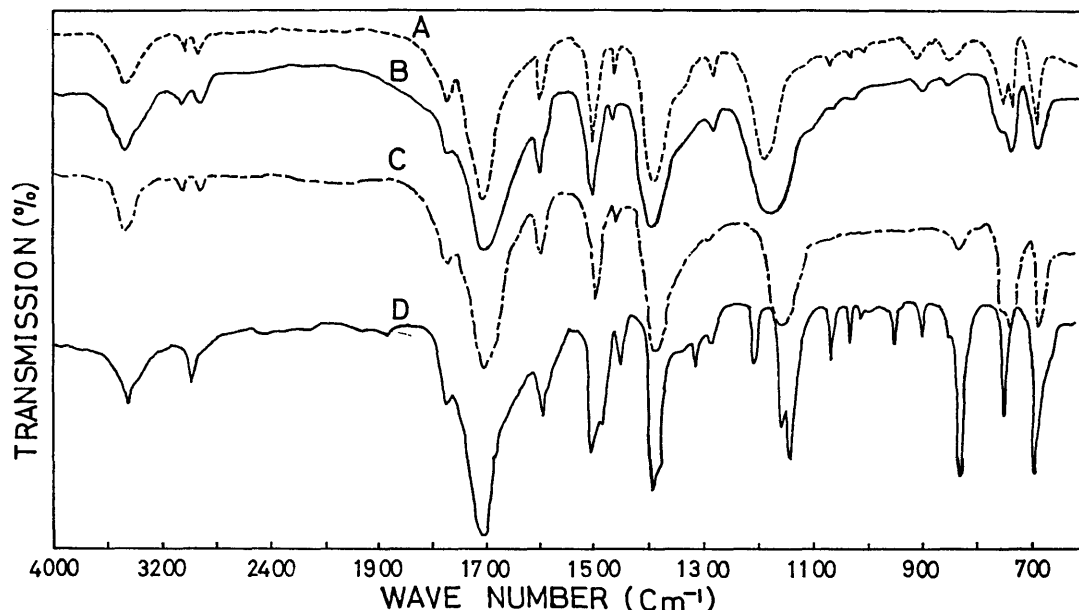
次に各重合系から得られたポリマーの赤外吸収スペクトルを図6に、また元素分析結果を表2に示した。これらの図表から明らかなようにポリマーはいずれの溶媒系とも正常な付加重合によって得られたこと

がわかる。また図4の実験で得られた各ポリマーの粘度を測定した結果を図7に示した。これによればモ



▲—▲:DCE系, ●—●:CB—A系
△—△:DCE—A系, ○—○:DMF系

図7 モノマー濃度と生成ポリマーの粘度(重合度)との関係



A:DCE系からのポリマー, B:CB-A系からのポリマー, C:DMF系からのポリマー, D:モノマー

図6 各重合系から得られたポリマーの赤外吸収スペクトル(KBr法)

表2 溶媒の誘電率, [M]maxおよび生成ポリマーの元素分析

溶 媒	溶媒の誘電率 (25°C)	[M]max (mol/l)	重合速度の順序	ポリマーの元素分析 ^{*)}	
				C (%)	H (%)
DCE	9.9	1.1	1	69.29	4.14
CB-A	11.9	1.2	2	69.39	5.24
DCE-A	16.0	1.5<	3	—	—
DMF	27	0.85	4	69.33	5.19

^{*)} 計算値 C(%):69.36, H(%):4.07

ノマー濃度と還元粘度との関係は溶媒により著しく相違した。

4 考 察

以上4種の溶媒の重合反応に対する影響を考察してみると、まず重合速度式において開始剤濃度次数がいずれも0.5より大きいのは正常のラジカル重合と異なり、停止反応において2分子停止と1分子停止の両方が起っていることを示すものである。一般に重合中に生成ポリマーの沈殿する不均一重合においては重合速度式における開始剤濃度次数が0.5以上の値となる場合がしばしば観察されている。これに対してはポリマーラジカルの Occlusion (吸蔵) による1分子停止が原因として一般に考えられており、著者らの場合も、見かけ上均一系で進行した重合も実際には不均一系に近いのであるから、上記のように Occlusion による停止が推察される。そのほかポリマーラジカルの共鳴安定化による1分子停止も推測される。⁹⁾

図5におけるかきまぜなどの影響から明らかなように、ここで取り上げた溶媒がいくつかの相異はあるにせよ、いずれもポリマーに対して貧溶媒であると考えられる。このような系においてかきまぜを十分に行なえば、モノマーの拡散は促進され、Occlusion の程度が少なくなって重合速度、重合度ともに上昇したのであろう。溶媒が poor であるためにモノマーへの溶媒和の程度が低く、その上モノマーは極性基が多いのでいくらか会合を起しており、これが速度式で見られるモノマー濃度次数の1.0をこえるもののあることを説明する。この説明によればDCEおよびDCE-Aはこの次数が低いからモノマーの分散、溶解が比較的よく行なわれたことになる。

一方ポリマーの Occlusion, モノマーの会合を起こす貧溶媒はその誘電率によって評価されるのではないかとの考えの下に各溶媒の誘電率を測った。結果を表2に示したが誘電率とモノマー濃度次数あるいは開始剤濃度次数との間に何らの関係も見出し得なかった。

次に活性化エネルギー(E)を見ると、DCE系は大きく、CB-A系と明らかな相違があり、DMFは両者の中間にあった。これにつれて頻度係数(A)にもそれぞれ違いがあった。これらの(E), (A)の値も溶媒の誘電率と何らの規則的関係を示さなかった。これは著者らは高重合反応を1つの反応として扱っているところに問題があると考ええる。各素反応に対する溶媒の影響まで解析

すればあるいはもう少し定量的なものが得られるかも知れない。また各溶媒についての連鎖移動反応を考慮に入れていないのも不規則性の原因の一部をなしているかも知れない。

一方、重合速度定数およびポリマー粘度は誘電率の小さい、すなわち溶媒和の程度の少ない系でより高い値を示した(表1)。それに対し[M] max, すなわち図4における直線関係の成立する最高モノマー濃度はDMFを例外として誘電率の大きい系ほど高くなっている。(表2)

これらの結果から次のことが推察される。すなわち溶媒和の程度の少ない重合系ではより強く Occlusion が起るが、その場合でも比較的低モノマー濃度範囲(溶媒量の多い範囲)においてはOcclusion はかえって停止反応を抑制し、その結果重合速度(R_p)の増大を示す。この場合モノマーはポリマーの非溶媒と考えられるからある程度以上の高モノマー濃度においては、Occlusion の程度がさらに強くなって、生長反応まで妨げ重合速度を低下させる。このようにして[M]maxを生じるのであるが、この[M]maxはその系のOcclusion の程度の大きい程、すなわち溶媒和の程度の少ない系ほど低い値になるのは当然であろう。

次にモノマー濃度に比例して重合度が上昇するのはラジカル重合の通則であるが図7においてはDMFを除いた他の3者の関係直線の上昇はすこぶる急である。これによればこれらの溶媒は連鎖移動定数が大きく低モノマー濃度では低重合物しか与えないものが、モノマー濃度の上昇、溶媒濃度の低下により急速に重合度が上昇したのであろう。この傾向はCB-A系で特に著しいが同じ傾向は図3、図4の重合速度と開始剤濃度、モノマー濃度との関係にもいくらか認められ、この溶媒系のこの重合反応に対する影響が特に顕著なことをうかがい得る。

以上用いた4種の溶媒中、例外的の挙動を示したのはDMFである。DMFは多くの有機溶媒中で誘電率は比較的高い方に属し、従って溶解性も高いので今回の溶液重合でも最も良好な溶媒と考えていた。しかし実験結果によれば[M]maxの値は最も低く、重合速度、重合度ともに最低であった。さらに図7に見られるようにモノマー濃度の高い、したがって重合速度の大きい系から得られたポリマーの明瞭な粘度上昇は見られなかった。またDMF系では重合開始と共に系全体に着色を生じた。こうしてDMFは連鎖移動定数の特に大きい溶媒であるが、図6および表2のC(%)から見てポリマーは正規の付加重合物であることは間違いな

い。ただしH(%)が少し違うこと、ポリマーが着色したことなどからDMFはポリマーの側鎖と多少の副反応を起したと推測される。これについては今回は検討を加えなかった。

重合反応における溶媒の作用はモノマー、ポリマーへの溶媒和、開始剤の分解速度、ラジカルとの反応を含む連鎖移動反応など種々の面に影響をおよぼすので著者らの今回のモノマー、溶媒のように均一、不均一の境界付近の反応において定量的な関係を得るには、

さらに詳細な検討を要すると思う。

付記 本報告の概要は第17回 高分子学会 年次大会（東京，1968年）で報告した。

試料の一部を提供して頂いた荒川林産化学工業㈱に深謝する。

文 献

- 1) 山田正盛，高瀬巖，秋田久康；福井大工報 13，2,385（1965）
- 2) 山田正盛，高瀬巖；工業化学雑誌 71，572（1968）
- 3) 山田正盛，高瀬巖ほか；不飽和二塩基酸誘導体の合成，重合に関する研究 第12，13報，高分子化学投稿中

（昭和43年10月15日受理）